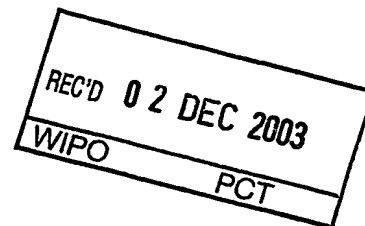


**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 47 462.1

Anmeldetag: 11. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Derivate von Polymeren für die permanente
Modifizierung von hydrophoben Polymeren

IPC: C 08 L, C 08 J, D 01 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Faisel

BASF Aktiengesellschaft

11. Oktober 2002
B02/0625 IB/KO/bmü

5

**Derivate von Polymeren für die permanente
Modifizierung von hydrophoben Polymeren**

10 Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerzusammensetzungen enthaltend wenigstens ein hydrophobes Polymer und wenigstens ein modifiziertes Polyisobuten; Fasern, Folien, Formkörper sowie deren Weiterverarbeitungsprodukte aufgebaut aus dieser Polymerzusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung der Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut
15 aus der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung; eingefärbte Polymerzusammensetzungen enthaltend wenigstens ein hydrophobes Polymer, wenigstens ein modifiziertes Polyisobuten und wenigstens einen Farbstoff; sowie Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus der erfindungsgemäßen eingefärbten Polymerzusammensetzung und die Verwendung von modifizierten Polyisobutenen zur Behandlung von hydrophoben Polymeren.

Hydrophobe Polymere, insbesondere Polyolefine, zeichnen sich durch zahlreiche hervorragende Eigenschaften wie niedrige spezifische Dichte, hohe Reißfestigkeit, gute Beständigkeit gegenüber Chemikalien, geringe Benetzbarkeit durch polare Medien wie Wasser und Alkohole, niedriges Wasseraufnahmevermögen und daraus resultierendes schnelles Trock-
25 nen und eine geringe Verrottungsneigung sowie durch einen geringen Preis aus. Sie lassen sich hervorragend zu vielfältigen Formen wie Fasern, Folien und Formkörpern verarbeiten. Die geringe Benetzbarkeit durch polare Substanzen und die geringe Aufnahmefähigkeit durch diese Substanzen wirken sich jedoch auch nachteilig aus. So sind die hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine, sowie daraus hergestellt Fasern, Folien und Formkörper
30 per nicht oder nur schlecht aus wässrigen Bädern färbbar, nicht oder nur schlecht lackier-

oder bedruckbar und schlecht mit anderen Materialien verklebbar. Beschichtungen mit polaren Materialien, z. B. Polymeren oder Metallen, haften schlecht auf einer hydrophoben Polymeroberfläche.

- 5 Diese Mängel stehen einer noch breiteren Anwendung von hydrophoben Polymeren, insbesondere Polyolefinen, entgegen. So werden z. B. Polypropylenfasern trotz ihrer günstigen Eigenschaften als Bekleidungsfasern, speziell im Sport- bzw. Outdoor-Bekleidungssektor, selten verwendet. Um diese Nachteile der hydrophoben Polymere, insbesondere der Polyolefine, zu beheben, wurden zahlreiche Verfahren zur Hydrophilierung als einer Vorbedingung für die Färbbarkeit, Bedruckbarkeit, Lackierbarkeit bzw. Verklebbarkeit vorgeschlagen.

Es ist üblich, hydrophobe Polymerfasern zur Erzielung tiefer Farbtöne in Masse zu färben, das heißt, das farbgebende Pigment bei der Garnherstellung im Extruder zuzugeben. Auf diese Weise werden zwar gleichzeitig dunkle und gebrauchsechte Färbungen erreicht, jedoch ist lediglich die Herstellung großer massegefärbter Chargen wirtschaftlich sinnvoll, so dass nicht auf modisch bedingte Farbwünsche eingegangen werden kann. Des Weiteren sind brillante Farbtöne nicht erreichbar. Schließlich ergeben sich bei der Massefärbung große Abfallmengen, die bei einem Farbwechsel in Kauf genommen werden müssen.

Es sind mehrere grundsätzlich verschiedene Methoden zur Hydrophilierung und damit zur Verbesserung insbesondere der Anfärbbarkeit von hydrophoben Polymeren, insbesondere von Polyolefinen, aus wässrigen Färbebädern bekannt.

- 25 WO 93/06177 betrifft die Anwendung von Quellmitteln bei der Färbung von polymeren Fasern, die eine begrenzte Zahl von Zentren chemischer Affinität für Farbstoffe, insbesondere von Polyolefinfasern, aufweisen mit Dispersionsfarbstoffen. Dieses beim Polyesterfärben als Carrierverfahren bekannte Vorgehen zieht jedoch aufgrund der im Textil verbleibenden Rückstände humantoxikologische und Umweltprobleme nach sich.

30 Melliand Textilberichte 77 (1996) 588 - 592 und 78 (1997) 604 - 605 betrifft das Färben von Polypropylenfasern mit speziellen stark hydrophoben Dispersionsfarbstoffen unter

Hochtemperaturbedingungen, wobei zusätzlich bevorzugt ausgewählte Tenside zur Färbeflotte gegeben werden, zur Erhöhung der Fixiergrade und um Färbungen hoher Egalität zu erhalten. Problematisch dabei ist, dass der Textilveredler ein zusätzliches Farbstoffsortiment ausschließlich für die Polyolefin-Färbung zur Verfügung halten müsste, was hohe
5 Kosten nach sich zieht.

DE-A 2 210 878 betrifft die Färbung von unbehandelten Polyolefinfasern mit Metallkomplexfarbstoffen. Als Metalle werden Chrom, Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink oder Aluminium eingesetzt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass beim Tragen solcherart
10 gefärbter Textilien geringe Mengen der verwendeten Schwermetalle auf die Haut gelangen und eventuell gesundheitsschädlich wirken können.

Des Weiteren sind zahlreiche Veröffentlichungen bekannt, die eine Modifikation der hydrophoben Polyolefine betreffen, insbesondere um eine Verbesserung der Anfärbbarkeit
15 der Polyolefinfasern zu erreichen.

So betreffen JP-A 7032394, JP-A 6902090, JP-A 6921196 und JP-A 6931810 jeweils die Einarbeitung von Metallkomplexen in die Polymermatrix während der Faserherstellung. Diese Metallkomplexe können dann den Farbstoff im Faserinneren verankern. Ein Nachteil
20 dieser Verfahren ist ebenfalls, dass geringe Mengen der verwendeten Metalle (genannt sind unter anderem Nickel, Zink, Chrom, Kupfer, Kobalt und Aluminium) beim Tragen solcherart gefärbter Textilien auf die Haut gelangen und eventuell gesundheitsschädlich wirken können.

EP-A 0 039 207 betrifft die Modifikation der Polyolefinfaser durch Einbringen stickstoffhaltiger, basisch wirkender Copolymere in die Spinnenschmelze des Polyolefinmaterials. Auf
25 diesem Wege werden diese basisch wirkenden Copolymere in dem Makromolekül verankert. Diese modifizierten Polyolefine haben dann eine Affinität zu anionischen Farbstoffen.

V. Flaris, Annual Techn. Conf. Soc. Plastic Engineers 2000, 2826 - 2830 betrifft anfärbbare Polypropylenfasern, die durch Mischen mit einem Reaktionsprodukt von Maleat-Polypropylen mit einem Polyetheramin modifiziert sind. Allerdings ist das modifizierte
30

Polymer gelblich verfärbt und es müssen so hohe Mengen des zur Modifizierung eingesetzten Reaktionsproduktes eingesetzt werden, dass die Fasereigenschaften des Polypropylens, z. B. die Reißfestigkeit, beeinträchtigt werden.

- 5 DE-A 2 240 534 betrifft färbbare Kunststoffmassen auf Polyolefinbasis, die als Additiv ein Polyaminaddukt enthalten, das mindestens eine an ein Stickstoffatom gebundene Kohlenwasserstoffkette mit mindestens 25 Kohlenstoffatomen aufweist. Die Additive werden durch Vermischen mit dem Polyolefin in die Kunststoffmasse eingebracht. Nachteilig an diesem Verfahren sind die hohen Mengen an Additiven (mindestens 3 Gew.-%, bevorzugt 10 5-15 Gew.-% bezogen auf die Kunststoffmasse), die zur Erzielung der Anfärbbarkeit erforderlich sind und die Tatsache, dass diese Additive aus chlorierten Polyisobutenen erhalten werden.

Des Weiteren können die Polyolefine mittels Grafting-Methoden modifiziert werden.

15

So betrifft WO 96/26308 das Graften von Polyolefinen mit polaren Monomeren, z. B. Dialkylaminomethacrylaten, die Bindungen mit Farbstoffen eingehen können. Das Substrat wird mit dem polaren Monomer und Initiator imprägniert und durch Erhitzen zur Reaktion gebracht. Dieses Verfahren ist somit sehr aufwändig und erfordert die Handhabung ggf. 20 schädlicher Monomere.

- US 3,807,951 betrifft gepfropfte Polyolefine, die mit Stickstoff enthaltenden Monomeren wie N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon oder Dialkylamino-Methacrylaten gepfropft sind. Das Pfropfpolymer wird anschließend quaternisiert, wodurch eine Anfärbung mit anionischen Farbstoffen möglich ist. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass der Prozess sehr 25 aufwändig durchzuführen ist und somit hohe Kosten verursacht. Des Weiteren werden durch die verwendeten Radikalstarter der Grafting-Prozesse die Polymerketten des Polyolefins oft stark verkürzt, so dass ihre technologischen Eigenschaften beeinträchtigt werden.

30

WO 94/09067 betrifft Mischungen aus funktionalisierten und unfunktionalisierten Polyolefinen. Die Funktionalisierung der Polyolefine erfolgt durch Umsetzung mit einem Carbon-

säureanhydrid, bevorzugt mit Maleinsäureanhydrid. Dadurch werden Polyolefine mit einer verbesserten Affinität zu polaren Materialien, verbesserter Anfärbbarkeit und Bedruckbarkeit erhalten. Nachteilig ist, dass neben dem Grafting-Prozess zusätzlich ein Mischprozess durchgeführt werden muss.

5

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von hydrophoben Polymeren, insbesondere von Polyolefinen, die mit hydrophilen Materialien modifizierbar sind, die insbesondere anfärbbar, bedruckbar, lackierbar und verklebbar sind. Die Modifizierung der hydrophoben Polymere, insbesondere der Polyolefine, soll dabei in einem einfachen Verfahren mit umweltfreundlichen und preiswerten Substanzen erfolgen.

10

Diese Aufgabe wird durch eine Polymerzusammensetzung gelöst, enthaltend

a) wenigstens ein hydrophobes Polymer, insbesondere ein Polyolefin,

15

und

b) wenigstens ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobutylen, das durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50000 erhalten wird.

20

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen sind einfach herstellbar und bewirken eine Hydrophilierung der eingesetzten hydrophoben Polymere, so dass die Polymerzusammensetzungen sowie Weiterverarbeitungsprodukte aus den Polymerzusammensetzungen färbbar, bedruckbar, lackierbar und verklebbar sind, ohne dass der Einsatz spezieller Farbstoffe, Lacke oder Klebstoffe erforderlich ist.

25

Komponente A (Hydrophobe Polymere)

30

Als hydrophobe Polymere sind grundsätzlich alle hydrophoben Polymere geeignet. Bevorzugt sind Polyolefine. Dabei sind grundsätzlich alle bekannten Polyolefine geeignet. Be-

vorzugt sind die Polyolefine aus C₂- - C₄- Grundkörpern aufgebaut. Dabei kann es sich um Homopolymere oder um Copolymere handeln, wobei die Copolymere statistische Copolymere oder Blockcopolymere sein können. Geeignete Comonomere sind - je nach Polyolefingrundkörpern - Ethylen oder andere α -Olefine, Diene oder Polyene. Der Anteil der Comonomere an dem Copolymer beträgt im Allgemeinen maximal 40 Gew.-%, zum Beispiel 20 - 30 % oder 2 - 10 %, in Abhängigkeit von der Anwendung.

Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen Homo- oder Copolymere des Propylens oder des Ethylens eingesetzt.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Polyolefin Polyethylen eingesetzt, besonders bevorzugt lineares Polyethylen (HDPE, LLDPE). Dieses kann in Form seines Homopolymers eingesetzt werden oder als statistisches oder Blockcopolymer, wobei alle üblichen Comonomere eingesetzt werden können.

15

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird Polypropylen als Polyolefin eingesetzt. Dabei kann es sich um ein Homopolymer oder ein statistisches oder Blockcopolymer des Propylens handeln.

20

Die statistischen oder Blockpolypropylene können bis zu 40 Gew.-% eines Comonomers enthalten. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Ethylen oder α -Olefine, Diene wie Hexadien-1,4, Hexadien 1,5, Heptadien-1,6, 2-Methylpentadien-1,4, Octadien-1,7, 6-Methylheptadien-1,5, oder Polyene wie Octatrien und Dicyclopentadien.

25

Die Polymere können im allgemeinen ataktisch, iso- oder syndiotaktisch sein, bevorzugt sind isotaktische Polymere. Die Polymere werden nach an sich bekannten Herstellverfahren hergestellt, beispielsweise unter Verwendung von Ziegler-Natta- oder Metallocen-Katalysatoren.

30

Weitere Details sind dem Fachmann bekannt oder können beispielsweise in „Ullmanns Encyclopedia (of Technical Chemistry), 6th Edition, 2000 Electronic Release“ im Kapitel „Polyolefine“ und den dort angegebenen Referenzen nachgelesen werden.

Komponente B (Modifiziertes Polyisobuten)

Bei dem als Komponente B eingesetzten modifizierten Polyisobuten handelt es sich um ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobuten, das durch Funktionalisierung von Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50000 und mit einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen (α - und/oder β -Olefine) oder ihrer Vorstufe von wenigstens 60 Mol-% erhältlich ist.

Bei den modifizierten Polyisobutenen kann es sich um lineare oder im Wesentlichen lineare Polyisobuten-Derivate handeln, die nur an einem Kettenende eine polare Gruppe aufweisen. Derartige Strukturen werden auch als Kopf-Schwanz-Strukturen bezeichnet. Es kann sich weiterhin um lineare oder im Wesentlichen lineare Polyisobuten-Derivate handeln, die an beiden Kettenenden polare Gruppen aufweisen. Des Weiteren können auch verzweigte Polyisobuten-Derivate eingesetzt werden, welche mindestens drei Kettenenden mit polaren Gruppen aufweisen. Die Erfindung ist nicht auf ein bestimmtes Verzweigungsmuster beschränkt. Selbstverständlich können für die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen auch Gemische verschiedener Polyisobuten-Derivate eingesetzt werden.

Die modifizierten Polyisobuten-Derivate sind durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten als Ausgangsmaterial erhältlich. Reaktives Polyisobuten ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung: Polyisobuten, das reaktive Gruppen an einem oder zwei oder - bei Einsatz verzweigter reaktiver Polyisobutene - an mindestens drei Kettenenden aufweist.

25

Bei den reaktiven Gruppen an den Kettenenden kann es sich prinzipiell um beliebige Gruppen handeln, vorausgesetzt sie sind durch eine geeignete Reaktion zu einer terminalen, polaren Gruppe umzusetzen. Bevorzugt handelt es sich bei den reaktiven Gruppen um α - oder β -Olefingruppen sowie $-C(CH_3)_2-Z$ -Gruppen, welche direkt oder nach Eliminierung über die Olefinstufe umgesetzt werden können. Um die eingangs genannten Funktionalisierungsgrade erreichen zu können, muss jeweils mindestens eine entsprechende Menge an reaktiven Kettenenden im unmodifizierten Polyisobutylen vorhanden sein. Polyiso-

butylenketten mit einem nicht reaktiven Kettenende wie $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ werden nicht polar modifiziert, wirken nicht und/oder verschlechtern die Wirkung. Bevorzugt ist daher eine größere Menge an reaktiven Kettenenden vorhanden. Bevorzugt werden die reaktiven Kettenenden in prinzipiell bekannter Art und Weise im Zuge des Abbruchs der Polymerisation gebildet, es ist jedoch auch möglich, wenngleich nicht bevorzugt, die Kettenenden in einem separaten Reaktionsschritt mit reaktiven Gruppen auszustatten. Besonders bevorzugt weist das reaktive Polyisobuten einen Gehalt an endständigen Doppelbindungen von wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt von wenigstens 60 Mol-%, besonders bevorzugt von wenigstens 80 Mol-% auf. Dabei sind endständige Doppelbindungen des Polyisobutens solche Doppelbindungen, die in der α - oder β -Position des Polyisobutens vorhanden sind.

Unter reaktivem Polyisobuten wird im Sinne dieser Anmeldung bevorzugt ein Polyisobuten verstanden, das in Summe zu mindestens 60% aus Vinyl-Isomer (β -Olefin, $\text{R}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) und / oder Vinyliden-Isomer (α -Olefin, $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) oder entsprechender Vorstufen wie $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ aufgebaut ist.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutene weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von M_n von 150 bis 50000 bevorzugt 200 bis 35.000, besonders bevorzugt 300 bis 6.000, beispielsweise etwa 550, etwa 1.000 oder etwa 2.300 auf. Die Molekulargewichtsverteilung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutene ist im Allgemeinen eng. Bevorzugt liegt die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) zwischen 1,05 und 4, besonders bevorzugt zwischen 2 und 3. Gewünschtenfalls ist jedoch auch möglich, Polyisobutene mit einer breiteren Molekulargewichtsverteilung von z. B. > 5 oder sogar > 12 einzusetzen.

Geeignete reaktive Polyisobutene können beispielsweise durch kationische Polymerisation von Isobuten erhalten werden.

Zur Synthese geeigneter Ausgangsmaterialien setzt man bevorzugt reines Isobuten ein. Es können aber zusätzlich auch kationisch polymerisierbare Comonomere verwendet werden. Die Menge an Comonomeren sollte jedoch im Regelfall weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% betragen.

Als Comonomere kommen vor allem Vinylaromaten wie Styrol und α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylstyrole wie 2-, 3- und 4-Methylstyrol sowie 4-tert.-Butylstyrol, C₃- bis C₆-Alkene wie n-Buten, Isoolefine mit 5 bis 10 C-Atomen wie 2-Methylbuten-1, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethylpenten-1, 2 Ethylhexen-1 und 2 Propylhepten-1 in Betracht.

Als Isobuten-Einsatzstoffe zur Synthese des Ausgangsmaterials eignen sich sowohl Isobuten selber als auch Isobuten-haltige C₄-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C₄-Raffinate, C₄-Schnitte aus der Isobuten-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steamcrackern, FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalysed Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltene 1,3-Butadien befreit sind. Erfindungsgemäß geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm Butadien. Die Anwesenheit von Buten-1, cis- und trans-Buten-2 ist für das erfindungsgemäße Verfahren weitgehend unkritisch und führt nicht zu Selektivitätsverlusten. Typischerweise liegt die Konzentration in den C₄-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. Bei Einsatz von C₄-Schnitten als Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Lösungsmittels.

Als Katalysator können reines BF₃, seine Komplexe mit Elektronendonatoren oder Mischungen daraus eingesetzt werden. Elektronendonatoren (Lewis-Basen) sind Verbindungen, die ein freies Elektronenpaar, z. B. an einem O, N, P oder S-Atom, aufweisen und mit Lewis-Säuren Komplexe bilden können. Diese Komplexbildung ist in vielen Fällen erwünscht, da so die Aktivität der Lewis-Säure herabgesetzt wird und Nebenreaktionen zurückgedrängt werden. Beispiele für geeignete Elektronendonatoren sind Ether wie Diisopropylether oder Tetrahydrofuran, Amine wie Triethylamin, Amide wie Dimethylacetamid, Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol oder t-Butanol. Die Alkohole wirken außerdem als Protonenquelle und starten so die Polymerisation. Auch über Protonen aus ubiquitären Wasserspuren kann ein kationischer Polymerisationsmechanismus aktiv werden.

Als Lösungsmittel für die Polymerisation kommen alle organischen Verbindungen in Frage, die im gewählten Temperaturbereich flüssig sind und weder Protonen abspalten noch freie Elektronenpaare aufweisen. Zu nennen sind insbesondere cyclische und acyclische Alkane wie Ethan, iso- und n-Propan, n-Butan und seine Isomeren, Cyclopentan sowie n-Pentan und seine Isomeren, Cyclohexan sowie n-Hexan und seine Isomeren, n-Heptan und seine Isomeren sowie höhere Homologe, cyclische und acyclische Alkene wie Ethen, iso- und n-Propen, n-Buten, Cyclopenten sowie n-Penten, Cyclohexen sowie n-Hexen, n-Hepten, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder die isomeren Xylole. Die Kohlenwasserstoffe können auch halogeniert sein. Beispiele halogener Kohlenwasserstoffe umfassen Methylchlorid, Methylbromid, Methylenchlorid, Methylenbromid, Ethylchlorid, Ethylbromid, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, Chloroform oder Chlorbenzol. Es können auch Gemische der Lösungsmittel eingesetzt werden, vorausgesetzt, es treten keine unerwünschten Eigenschaften auf.

Verfahrenstechnisch besonders empfehlenswert ist es, Lösungsmittel einzusetzen, die im gewünschten Temperaturbereich siedend sind. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise bei -80°C bis 0°C, bevorzugt, -50°C bis -5°C und besonders bevorzugt bei -30°C bis -15°C.

Bei der kationischen Polymerisation unter BF_3 -Katalyse werden weitgehend lineare Polyisobutene erhalten, die an einem Kettenende einen besonders hohen Gehalt an α -Olefin-Gruppen aufweisen. Bei geeigneter Reaktionsführung beträgt der α -Olefin-Gehalt nicht weniger als 80%.

Reaktive Polyisobutene, die an beiden Kettenenden reaktive α -Olefin-Gruppen aufweisen oder die verzweigt sind, können besonders elegant mittels lebender kationischer Polymerisation erhalten werden. Selbstverständlich können aber auch lineare Polyisobutene, die nur an einem Kettenende eine α -Olefin-Gruppen aufweisen, mit dieser Methode synthetisiert werden.

Bei der lebenden kationischen Polymerisation wird Isobuten mit einer geeigneten Kombination aus einem Initiatormolekül IX_n mit einer Lewis-Säure S polymerisiert. Einzelheiten

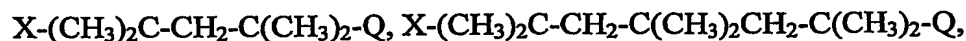
dieser Methode zur Polymerisation sind beispielsweise in Kennedy u. Ivan, "Carbocationic Macromolecular Engineering", Hanser Publishers 1992 offenbart.

Geeignete Initiatormoleküle IX_n weisen eine oder mehrere Abgangsgruppen X auf. Bei der
5 Abgangsgruppe X handelt es sich um eine Lewis-Base, die auch noch weiter substituiert sein kann. Beispiele für geeignete Abgangsgruppen umfassen die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod, geradkettige und verzweigte Alkoxygruppen, wie C_2H_5O- , $n-C_3H_7O-$, $i-C_3H_7O-$, $n-C_4H_9O-$, $i-C_4H_9O-$, $sec.-C_4H_9O-$ oder $t-C_4H_9O-$, sowie geradkettige und verzweigte Carboxygruppen wie $CH_3 CO-O-$, $C_2H_5 CO-O-$, $n-C_3H_7 CO-O-$, $i-C_3H_7 CO-O-$,
10 $n-C_4H_9 CO-O-$, $i-C_4H_9 CO-O-$, $sec.-C_4H_9 CO-O-$, $t-C_4H_9 CO-O-$. Mit der oder den Abgangsgruppen verbunden ist der Molekülteil I, der unter Reaktionsbedingungen ausreichend stabile Carbokationen I^+ ausbilden kann. Zur Auslösung der Polymerisation wird die Abgangsgruppe mittels einer geeigneten Lewis-Säure S abstrahiert: $I-X + S \rightarrow I^+ + XS^-$ (gezeigt hier nur für den Fall $n=1$). Das entstehende Carbokation I^+ startet die kationische
15 Polymerisation und wird in das entstehende Polymer eingebaut. Geeignete Lewis-Säuren S sind beispielsweise AlY_3 , TiY_4 , BY_3 , SnY_4 , ZnY_2 wobei Y für Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht. Die Polymerisationsreaktion kann durch die Vernichtung der Lewis-Säure abgebrochen werden, beispielsweise durch deren Reaktion mit Alkohol. Dabei bildet sich Polyisobuten welches über terminale $-C(CH_3)_2-Z$ Gruppen verfügt, die anschließend in α -
20 und β -Olefin-Endgruppen übergeführt werden können.

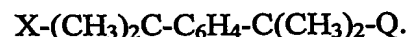
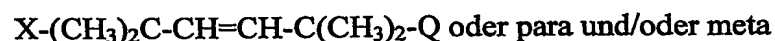
Als Initiatormolekül bevorzugt sind Strukturen, die tertiäre Carbokationen ausbilden können. Besonders bevorzugt sind Reste, die sich von den niederen Oligomeren des Isobutens $H-[CH_2-C(CH_3)_2]_n-X$ ableiten, wobei n bevorzugt für 2 bis 5 steht. Mit derartigen Initia-
25 tormolekülen gebildete lineare reaktive Polyisobutene weisen nur an einem Ende eine reaktive Gruppe auf.

Lineare Polyisobutene, die an beiden Enden reaktive Gruppen aufweisen, können erhalten werden, indem man Initiatormoleküle IXQ einsetzt, die zwei Abgangsgruppen X bzw. Q
30 aufweisen, wobei X und Q gleich oder verschieden sein können. In der Technik bewährt haben sich Verbindungen, die $-C(CH_3)_2-X$ Gruppen umfassen. Beispiele umfassen geradkettige oder verzweigte Alkylreste C_nH_{2n} (wobei n vorzugsweise Werte von 4 bis 30

einnehmen kann), die auch von einer Doppelbindung oder einem Aromaten unterbrochen sein können, wie



5 $\text{X}-(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Q}$ oder



- 10 Verzweigte Polyisobutene können erhalten werden, indem man Initiatormoleküle IX_n einsetzt, die 3 oder mehrere Abgangsgruppen aufweisen, wobei die Abgangsgruppen gleich oder verschieden sein können. Beispiele geeigneter Initiatormoleküle umfassen $\text{X}-(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-[\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Q}]-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{P}$ als 1,2,4 und/oder 1,3,5-Isomer, wobei die Abgangsgruppen bevorzugt gleich sind, aber auch unterschiedlich sein können. Weitere Beispiele für mono-, di-, tri- oder polyfunktionelle Initiatormoleküle sind in dem eingangs zitierten Werk von Kennedy u. Ivan und der dort zitierten Literatur zu finden.
- 15

Die reaktiven Polyisobutene werden mit geeigneten Reagenzien zu den gewünschten Polyisobuten-Derivaten mit terminalen, polaren Gruppen umgesetzt.

20

Der Funktionalisierungsgrad der modifizierten Polyisobutyen-Derivate mit terminalen, polaren Gruppen beträgt mindestens 65%, bevorzugt mindestens 75% und ganz besonders bevorzugt mindestens 85%. Bei den nur an einem Kettenende polare Gruppen aufweisenden Polymeren bezieht sich diese Angabe nur auf dieses eine Kettenende. Bei den an beiden Kettenenden polare Gruppen aufweisenden Polymeren sowie den verzweigten Produkten bezieht sich diese Angabe auf die Gesamtzahl aller Kettenenden. Bei den nicht funktionalisierten Kettenenden handelt es sich sowohl um solche die überhaupt keine reaktive Gruppe aufweisen wie um solche, die zwar eine reaktive Gruppe aufweisen, diese aber im Zuge der Funktionalisierungsreaktion nicht umgesetzt wurden.

25

30

Der Begriff "polare Gruppe" ist dem Fachmann bekannt. Bei den polaren Gruppen kann es sich sowohl um protische als auch um aprotische polare Gruppen handeln. Die modifizier-

ten Polyisobutene weisen somit einen hydrophoben Molekülteil aus einem Polyisobutenrest auf sowie einen Molekülteil, der zumindest einen gewissen hydrophilen Charakter aufweist, aus terminalen, polaren Gruppen. Bevorzugt handelt es sich um stark hydrophile Gruppen. Die Begriffe "hydrophil" sowie "hydrophob" sind dem Fachmann bekannt.

5

Polare Gruppen umfassen beispielsweise Sulfonsäurereste, Anhydride, Carboxylgruppen, Carbonsäureamide, OH-Gruppen, Polyoxyalkylengruppen, Aminogruppen, Epoxyde oder geeignete Silane, die auch noch geeignet substituiert sein können.

10 Geeignete Reaktionen zur Einführung von polaren Gruppen (Funktionalisierung) sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

Grundsätzlich kann die Funktionalisierung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutene ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Funktionalisierung des erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutens ein- oder mehrstufig und ist ausgewählt aus:

20 i) Umsetzung mit aromatischen Hydroxyverbindungen in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt von mit Polyisobutenen alkylierten aromatischen Hydroxyverbindungen,

ii) Umsetzung des Polyisobutens mit einer Peroxi-Verbindung unter Erhalt eines epoxidierten Polyisobutens,

25

iii) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Alken, das eine elektrophil substituierte Doppelbindung aufweist (Enophil), in einer En-Reaktion,

30

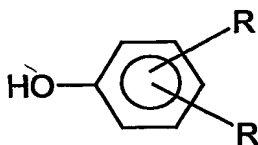
iv) Umsetzung des Polyisobutens mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines hydroformylierten Polyisobutens,

- v) Umsetzung des Polyisobutens mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol unter Erhalt eines mit Thiogruppen funktionalisiertem Polyisobutens,
- 5 vi) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- vii) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Halogen oder einem Halogenwasserstoff unter Erhalt eines mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 10 viii) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Boran und anschließender oxidativer Spaltung unter Erhalt eines hydroxylierten Polyisobutens,
- ix) Umsetzung des Polyisobutens mit einer SO_3 -Quelle, bevorzugt Acetylsulfat unter Erhalt eines Polyisobutens mit terminalen Sulfonsäuregruppen,
- 15 x) Umsetzung des Polyisobutens mit Stickoxiden und anschließende Hydrierung unter Erhalt eines Polyisobutens mit terminalen Aminogruppen.

20 Zu i): Alkylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen

Zur Derivatisierung kann das reaktive Polyisobuten mit einer aromatischen Hydroxyverbindung in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators umgesetzt werden. Geeignete Katalysatoren und Reaktionsbedingungen dieser sogenannten Friedel-Crafts-Alkylierung sind
25 beispielsweise in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 534-539 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

Die zur Alkylierung eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung ist vorzugsweise ausgewählt unter phenolischen Verbindungen mit 1, 2 oder 3 OH-Gruppen, die gegebenenfalls
30 wenigstens einen weiteren Substituenten aufweisen können. Bevorzugte weitere Substituenten sind C_1 - C_8 -Alkylgruppen und insbesondere Methyl und Ethyl. Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel,



worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, OH oder CH_3 stehen. Besonders
 5 bevorzugt sind Phenol, die Kresol-Isomere, Katechol, Resorcinol, Pyrogallol, Fluoroglucinol und die Xylenol-Isomere. Insbesondere werden Phenol, o-Kresol und p-Kresol eingesetzt. Gewünschtenfalls können auch Gemische der zuvor genannten Verbindungen zur Alkylierung eingesetzt werden.

10 Der Katalysator ist vorzugsweise ausgewählt unter Lewis-sauren Alkylierungskatalysatoren, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl einzelne Akzeptoratome als auch Akzeptor-Ligand-Komplexe, Moleküle, etc. verstanden werden, sofern diese insgesamt (nach außen) Lewis-saure (Elektronenakzeptor-)Eigenschaften aufweisen. Dazu zählen beispielsweise $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3 , $BF_3 \cdot 2 C_6H_5OH$, $BF_3[O(C_2H_5)_2]_2$, $TiCl_4$, $SnCl_4$,
 15 $AlC_2H_5Cl_2$, $FeCl_3$, $SbCl_5$ und SbF_5 . Diese Alkylierungskatalysatoren können gemeinsam mit einem Cokatalysator, beispielsweise einem Ether, eingesetzt werden. Geeignete Ether sind Di-(C_1 - C_8 -)alkylether, wie Dimethylether, Diethylether, Di-n-propylether, sowie Tetrahydrofuran, Di-(C_5 - C_8 -)cycloalkylether, wie Dicyclohexylether und Ether mit mindestens einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Anisol. Wird zur Friedel-Crafts-Alkylierung ein Katalysator-Cokatalysator-Komplex eingesetzt, so liegt das Molmengenverhältnis von Katalysator zu Cokatalysator vorzugsweise in einem Bereich von 1:10 bis 10:1. Die Reaktion kann auch mit Protonensäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansulfonsäure katalysiert werden. Organische Protonensäuren können auch in polymer gebundener Form vorliegen, beispielsweise als Ionenaustauscherharz.

25

Die Alkylierung kann lösungsmittelfrei oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise n-Alkane und deren Gemische und Alkylaromaten, wie Toluol, Ethylbenzol und Xylol sowie halogenierte Abkömmlinge davon.

Die Alkylierung wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen -10°C und $+100^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Reaktion wird üblicherweise bei Atmosphärendruck durchgeführt, kann aber auch bei höheren oder geringeren Drücken durchgeführt werden.

- 5 . Durch geeignete Wahl der Molmengenverhältnisse von aromatischer Hydroxyverbindung zu Polyisobuten und des Katalysators kann der erzielte Anteil an alkylierten Produkten und deren Alkylierungsgrad eingestellt werden. So werden z. B im Wesentlichen monoalkylierte Polyisobutenylphenole im Allgemeinen mit einem Überschuss an Phenol oder in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators erhalten, wenn zusätzlich ein
10 Ether als Cokatalysator eingesetzt wird.

Die Reaktion von Polyisobutenen mit Phenolen in Anwesenheit geeigneter Alkylierungskatalysatoren ist z. B. in US 5,300,701 und WO 02/26840 offenbart.

- 15 Zur weiteren Funktionalisierung kann man ein in Schritt i) erhaltenes Polyisobutenylphenol einer Umsetzung im Sinne einer Mannichreaktion mit wenigstens einem Aldehyd, beispielsweise Formaldehyd, und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminfunktion aufweist, unterziehen, wobei man eine mit Polyisobuten alkylierte und zusätzlich wenigstens teilweise aminoalkylierte Verbindung erhält. Es können
20 auch Reaktions- und/oder Kondensationsprodukte von Aldehyd und/oder Amin eingesetzt werden. Die Herstellung solcher Verbindungen sind in WO 01/25 293 und WO 01/25 294 beschrieben, auf die hiermit im vollen Umfang Bezug genommen wird.

- Des Weiteren kann ein in Schritt i) erhaltenes Polyisobutenylphenol mit Alkylenoxiden,
25 bevorzugt Ethylenoxid, alkoxyliert werden.

ii) Epoxidierung

- Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten mit wenigstens einer Peroxiverbindung unter Erhalt eines epoxidierten Polyisobutens umgesetzt werden. Geeignete Verfahren zur Epoxidierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag
30 John Wiley & Sons, S.826-829 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Vor-

zugweise wird als Peroxiverbindung wenigstens eine Persäure, wie m-Chlorperbenzoesäure, Perameisensäure, Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, Perbenzoesäure und 3,5-Dinitroperbenzoesäure eingesetzt. Die Herstellung der Persäuren kann in situ aus den entsprechenden Säuren und H_2O_2 gegebenenfalls in Gegenwart von Mineralsäuren erfolgen. Weitere geeignete Epoxidierungsreagenzien sind beispielsweise alkalisches Wasserstoffperoxid, molekularer Sauerstoff und Alkylperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid. Geeignete Lösungsmittel für die Epoxidierung sind beispielsweise übliche, nicht polare Lösungsmittel. Besonders geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Hexan oder Heptan.

10

Zur weiteren Funktionalisierung können die epoxidierten Polyisobutene, die in Schritt ii) erhalten werden, mit Ammoniak umgesetzt werden, wobei Polyisobutenaminoalkohole erhalten werden (EP-A 0 476 785).

15 iii) En-Reaktion

Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten des Weiteren mit wenigstens einem Alken, das eine nukleophil-substituierte Doppelbindung aufweist, in einer En-Reaktion umgesetzt werden (siehe z. B. DE-A 4 319 672 oder H. Mach und P. Rath in „Lubrication Science II (1999), S. 175-185, worauf voll inhaltlich Bezug genommen wird). Bei der En-Reaktion wird ein als En bezeichnetes Alken mit einem Allyl-ständigen Wasserstoffatom mit einem nukleophilen Alken, dem sogenannten Enophil, in einer pericyclischen Reaktion, umfassend eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung, eine Doppelbindungsverschiebung und einen Wasserstofftransfer umgesetzt. Vorliegend reagiert das reaktive Polyisobuten als En. Geeignete Enophile sind Verbindungen, wie sie auch als Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion eingesetzt werden. Bevorzugt wird als Enophil Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Dabei resultieren mit Bernsteinsäureanhydridgruppen (Succinanhydridgruppen) funktionalisierte Polyisobutene (Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, PIBSA), wie in EP-A 0 156 310 offenbart.

30

Die En-Reaktion kann gegebenenfalls in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Aluminiumchlorid und Ethylaluminiumchlorid.

- 5 Bei der Umsetzung wird eine neue α -Olefingruppe am Kettenende erzeugt. Zur weiteren Funktionalisierung kann man beispielsweise ein mit Bernsteinsäureanhydridgruppen derivatisiertes Polyisobuten einer Folgereaktion unterziehen, die ausgewählt ist unter:
- 10 a) Umsetzung mit wenigstens einem Amin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- b) Umsetzung mit wenigstens einem Alkohol unter Erhalt eines mit Succinestergruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 15 c) Umsetzung mit wenigstens einem Thiol unter Erhalt eines mit Succinthioestergruppen funktionalisierten Polyisobutens, und
- d) Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid zu einem Produkt mit zwei Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen am Kettenende (sogenannte PIBBSA).
- 20 e) Hydrolyse unter Erhalt eines mit Bernsteinsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutens, wobei die Bernsteinsäuregruppen auch in Salze umgewandelt werden können. Als Kationen in Salzen kommen vor allem Alkalimetallkationen, Ammoniumionen sowie Alkylammoniumionen in Frage.

25

Zu a) und b)

Die Bernsteinsäureanhydridgruppen können zur weiteren Derivatisierung beispielsweise mit polaren Reaktionspartnern wie Alkoholen oder Aminen umgesetzt werden. Bevorzugt

30 handelt es sich bei geeigneten polaren Reaktionspartnern um primäre Alkohole ROH oder Primäre Amine RNH₂ bzw. sekundäre Amine RR'NH, wobei R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten

ausgewählt aus der Gruppe OH, NH₂ oder NH₃⁺ und gegebenenfalls ein oder mehrere CH(O)-Gruppen trägt und gegebenenfalls nicht benachbarte -O- und/oder -NH- und/oder tertiäre -N- Gruppen aufweist, und R' unabhängig von R dieselbe Bedeutung hat. Hierbei können beide Carbonsäuregruppen des Bernsteinsäureanhydrids zur Umsetzung kommen
5 oder auch nur eine, während die andere Carbonsäuregruppe als freie Säuregruppe oder als Salz vorliegt. Die obigen Substituenten können auch noch weiter, beispielsweise durch Alkoxylierung modifiziert werden.

Weitere Syntheseverarianten für die Derivatisierung von Bernsteinsäureanhydridgruppen
10 sind in den Anmeldungen mit den Aktenzeichen DE 101 251 58.0 und DE 101 476 50.7 genannt.

Es ist dem Fachmann auch bekannt, eine Bernsteinsäureanhydridgruppe unter geeigneten Bedingungen in eine Bernsteinsäureimid-Gruppe überzuführen.

15
iv) Hydroformylierung

Zur Funktionalisierung kann man das reaktive Polyisobuten einer Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unterziehen, wobei ein hydroformyliertes Polyisobuten erhalten wird.
20

Geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung sind bekannt und umfassen vorzugsweise eine Verbindung oder einen Komplex eines Elements der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, wie Co, Rh, Ir, Ru, Pd oder Pt. Zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung werden vorzugsweise mit N- oder P-haltigen Liganden modifizierte Hydroformylierungskatalysatoren eingesetzt. Geeignete Salze dieser Metalle sind beispielsweise
25 die Hydride, Halogenide, Nitrate, Sulfate, Oxide, Sulfide oder die Salze mit Alkyl- oder Arylcarbonsäuren oder Alkyl- oder Arylsulfonsäuren. Geeignete Komplexverbindungen weisen Liganden auf, die beispielsweise ausgewählt sind unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen,
30 Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern,

PF₃, Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_xM_y(CO)_zL_q$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für einen Liganden und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen.

- 10 Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor hergestellt.

Eine andere bevorzugte Form ist die Verwendung eines Carbonylgenerators, bei dem vorgefertigtes Carbonyl z. B. an Aktivkohle adsorbiert wird und nur das desorbierte Carbonyl der Hydroformylierung zugeführt wird, nicht aber die Salzlösungen, aus denen das Carbonyl erzeugt wird.

Als Katalysatoren geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Triammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc.

25 Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, verwendet werden.

Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltformiat, Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie
5 Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten und weitere geeignete Verbindungen sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben.

10

Geeignete Aktivierungsmittel, die zur Hydroformylierung eingesetzt werden können, sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , und Lewis-Basen.

15

Die Zusammensetzung des eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 95:5, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Die Temperatur bei der Hydroformylierung liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 190°C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis
20 300 bar.

25

Die Carbonylzahl der erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton Carbonylzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Carbonylzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Carbonylzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

30

Vorzugsweise wird der überwiegende Teil der in dem eingesetzten mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen durch die Hydroformylierung in Alde-

hyde überführt. Durch Einsatz geeigneter Hydroformylierungskatalysatoren und/oder eines Überschusses an Wasserstoff im eingesetzten Synthesegas kann der überwiegende Teil der im Edukt enthaltenen, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen auch direkt in Alkohole umgewandelt werden (siehe z. B. DE-A 100 03 105). Dies kann auch in einer zweistufigen Funktionalisierung gemäß dem im Folgenden beschriebenen Reaktionsschritt B) erfolgen.

Die durch Hydroformylierung erhaltenen funktionalisierten Polyisobutene eignen sich vorteilhaft als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung durch Funktionalisierung wenigstens eines Teils der in ihnen enthaltenen Aldehydfunktionen.

10

A) Oxocarbonsäuren

Zur weiteren Funktionalisierung kann man die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Carboxygruppen funktionalisierten Polyisobutens umsetzen.

15

Für die Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren können allgemein eine große Anzahl verschiedener Oxidationsmittel und -verfahren verwendet werden, die z. B. in J. March, Advanced Organic Chemistry, Verlag John Wiley & Sons, 4. Auflage, S. 701ff. (1992) beschrieben sind. Dazu zählen z. B. die Oxidation mit Permanganat, Chromat, Luftsauerstoff, etc. Die Oxidation mit Luft/Sauerstoff kann sowohl katalytisch in Gegenwart von Metallsalzen als auch in Abwesenheit von Katalysatoren erfolgen. Als Metalle werden bevorzugt solche verwendet, die zu einem Wertigkeitswechsel befähigt sind, wie Cu, Fe, Co, Mn, etc. Die Reaktion gelingt in der Regel auch in Abwesenheit eines Katalysators. Bei der Luftoxidation kann der Umsatz leicht über die Reaktionsdauer gesteuert werden.

20

25

Nach einer weiteren Ausführungsform wird als Oxidationsmittel eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung in Kombination mit einer Carbonsäure, wie z. B. Essigsäure, verwendet. Die Säurezahl der erhaltenen Polyisobutene mit Carboxylfunktion hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton Säurezahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekularge-

30

wicht M_n von 40000 Dalton weisen Säurezahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Säurezahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

5 B) Oxoalkohole

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform können die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene einer Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Alkoholgruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

10 Geeignete Hydrierungskatalysatoren sind im allgemeinen Übergangsmetalle wie Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, etc., oder deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität auf Trägern, wie Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgur, etc., aufgebracht
15 werden können. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität können Fe, Co, und bevorzugt Ni auch in Form der Raney-Katalysatoren als Metallschwamm mit einer sehr großen Oberfläche verwendet werden.

Die Hydrierung der Oxo-Aldehyde aus Stufe iv) erfolgt in Abhängigkeit von der Aktivität
20 des Katalysators vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Bevorzugt liegt die Reaktionstemperatur bei etwa 80 bis 150°C und der Druck bei etwa 50 bis 350 bar.

Die Alkoholzahl der erhaltenen Polyisobutene mit Hydroxygruppen hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton Alkoholzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Alkoholzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Alkoholzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.
30

Die mit Alkoholgruppen funktionalisierten Polyisobutene können zusätzlich mit Alkyl-oxiden, bevorzugt Ethylenoxid, alkoxyliert werden.

C) Aminsynthese

5

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform werden die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene zur weiteren Funktionalisierung einer Umsetzung mit Wasserstoff und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart eines Aminierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Amingruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen.

10

Geeignete Aminierungskatalysatoren sind die zuvor in Stufe B) beschriebenen Hydrierungskatalysatoren, bevorzugt Kupfer, Cobalt oder Nickel, die in Form der Raney-Metalle oder auf einem Träger eingesetzt werden können. Weiter eignen sich auch Platinkatalysatoren.

15

Bei der Aminierung mit Ammoniak werden aminierte Polyisobutene mit primären Aminofunktionen erhalten. Zur Aminierung geeignete primäre und sekundäre Amine sind Verbindungen der allgemeinen Formeln $R-NH_2$ und $RR'NH$, worin R und R' unabhängig voneinander beispielsweise für C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder Cycloalkyl stehen.

20

Die Aminzahl der erhaltenen Polyisobutene mit Aminofunktion hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton Aminzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Aminzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Aminzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

25

30

v) Addition von Schwefelwasserstoff und Thiolen

Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten einer Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder Thiolen, wie Alkyl- oder Arylthiole, Hydroxymercaptanen, Aminomercaptanen, Thiocarbonsäuren oder Silanthiolen, unter Erhalt eines mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

Geeignete Hydro-Alkylthio-Additionen sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 766-767 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Die Umsetzung kann in der Regel sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Initiatoren sowie in Anwesenheit von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition von Schwefelwasserstoff werden mit Thiolgruppen funktionalisierte Polyisobutene erhalten. Bei der Umsetzung mit Thiolen in Abwesenheit von Initiatoren werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte an die Doppelbindung erhalten. Geeignete Initiatoren der Hydro-Alkylthio-Addition sind beispielsweise Protonen- und Lewis-Säuren, wie konzentrierte Schwefelsäure oder AlCl_3 . Geeignete Initiatoren sind weiterhin solche, die zur Ausbildung von freien Radikalen befähigt sind. Bei der Hydro-Alkylthio-Addition in Gegenwart dieser Initiatoren werden in der Regel die Anti-Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Die Reaktion kann weiterhin in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 10 bis 400 nm, bevorzugt 200 bis 300 nm, erfolgen.

vi) Silylierung

Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten einer Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

Geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren sind z. B. Übergangsmetallkatalysatoren, wobei das Übergangsmetall vorzugsweise ausgewählt ist unter Pt, Pd, Rh, Ru und Ir. Zu den geeigneten Platinkatalysatoren zählt beispielsweise Platin in feinverteilter Form ("Platinmohr"), Platinchlorid und Platinkomplexe wie Hexachloroplatinsäure. Geeignete Rhodi-

umkatalysatoren sind beispielsweise $(\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3)$ und RhCl_3 . Geeignet sind weiterhin RuCl_3 und IrCl_3 . Geeignete Katalysatoren sind weiterhin Lewis-Säuren wie AlCl_3 oder TiCl_4 sowie Peroxide. Dabei kann es von Vorteil sein, Kombinationen oder Gemische der zuvor genannten Katalysatoren einzusetzen.

5

Geeignete Silane sind z. B. halogenierte Silane, wie Trichlorsilan, Methylchlorosilan, Dimethylchlorosilan und Trimethylsiloxydichlorsilan; Alkoxysilane, wie Trimethoxysilan, Trimethoxysilan, Methylmethoxysilan, Phenylmethoxysilan, 1,3,3,5,5,7,7-Heptamethyl-1,1-dimethoxytetrasiloxan sowie Acyloxysilane.

10

Die Reaktionstemperatur bei der Silylierung liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0 bis 120°C , besonders bevorzugt 40 bis 100°C . Die Reaktion wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt, kann jedoch auch bei erhöhten Drücken, z. B. im Bereich von etwa 1,5 bis 20 bar, oder verringerten Drücken, z. B. 200 bis 600 mbar, erfolgen.

15

Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels erfolgen. Als Lösungsmittel bevorzugt sind beispielsweise Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform.

20 vii) Addition von Halogenwasserstoff oder Halogen

Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten einer Umsetzung mit Halogenwasserstoff oder einem Halogen unter Erhalt eines mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

25

Geeignete Reaktionsbedingungen der Hydro-Halo-Addition werden in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 758-759 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Halogenwasserstoff eignen sich prinzipiell HF, HCl, HBr und HI. Die Addition von HI, HBr und HF kann in der Regel bei Raumtemperatur erfolgen, wohingegen zur Addition von HCl in der Regel erhöhte Temperaturen eingesetzt werden.

30

Die Addition von Halogenwasserstoffen kann prinzipiell in Abwesenheit oder in Anwesenheit von Initiatoren oder von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition in Abwesenheit von Initiatoren, speziell von Peroxiden, werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Unter Zusatz von Peroxiden führt die Addition von HBr in der Regel zu Anti-Markovnikov-Produkten.

Die Halogenierung von Doppelbindungen wird in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 812-814 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Cl, Br und I können die freien Halogene eingesetzt werden. Zum Erhalt von gemischt-halogenierten Verbindungen ist der Einsatz von Interhalogen-Verbindungen bekannt. Zur Addition von Fluor werden in der Regel Fluor-haltige Verbindungen, wie CoF_3 , XeF_2 und Mischungen von PbO_2 und SF_4 eingesetzt. Brom addiert in der Regel bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten an Doppelbindungen. Zur Addition von Chlor können neben dem freien Halogen auch Chlor-haltige Reagenzien, wie SO_2Cl_2 , PCl_5 etc. eingesetzt werden.

Wird zur Halogenierung Chlor oder Brom in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung eingesetzt, so erhält man im Wesentlichen die Produkte der radikalischen Substitution an der Polymerkette und nicht oder nur in untergeordnetem Maß Additionsprodukte an die endständige Doppelbindung.

viii) Hydroborierung

Zur Funktionalisierung kann man das reaktive Polyisobuten einer Umsetzung mit einem (gegebenenfalls in situ erzeugten) Boran unterziehen, wobei ein hydroxyliertes Polyisobuten erhalten wird.

Geeignete Verfahren zur Hydroborierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 783-789 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Geeignete Hydroborierungsreagenzien sind beispielsweise Diboran, das in der Regel in situ durch Umsetzung von Natriumborhydrid mit BF_3 -Etherat erzeugt wird, Diisamylboran (Bis-[3-methylbut-2-yl]boran), 1,1,2-Trimethylpropylboran,

9-Borbicyclo[3.3.1]nonan, Diisocampheylboran, die durch Hydroborierung der entsprechenden Alkene mit Diboran erhältlich sind, Chlorboran-Dimethylsulfid, Alkyldichlorborane oder $\text{H}_3\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

- 5 Üblicherweise führt man die Hydroborierung in einem Lösungsmittel durch. Geeignete Lösungsmittel für die Hydroborierung sind beispielsweise acyclische Ether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Triethylenglykoldimethylether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan sowie Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder Toluol oder Gemische davon. Die Reaktionstemperatur wird
- 10 in der Regel von der Reaktivität des Hydroborierungsmittels bestimmt und liegt normalerweise zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise im Bereich von 0°C bis 60°C .

- 15 Üblicherweise setzt man das Hydroborierungsmittel im Überschuss bezogen auf das Alken ein. Das Boratom addiert sich vorzugsweise an das weniger substituierte und somit sterisch weniger gehinderte Kohlenstoffatom.

- 20 Üblicherweise werden die gebildeten Alkylborane nicht isoliert, sondern durch nachfolgende Umsetzung direkt in die Wertprodukte überführt. Eine sehr bedeutsame Umsetzung der Alkylborane ist die Reaktion mit alkalischem Wasserstoffperoxid unter Erhalt eines Alkohols, der vorzugsweise formal der anti-Markovnikov-Hydratisierung des Alkens entspricht. Des Weiteren können die erhaltenen Alkylborane einer Umsetzung mit Brom in Gegenwart von Hydroxid-Ionen unter Erhalt des Bromids unterzogen werden.

- 25 ix) Umsetzung mit einer SO_3 -Quelle

Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten des Weiteren mit einer SO_3 -Quelle umgesetzt werden, wobei ein Polyisobuten mit terminalen Sulfonsäuregruppen gebildet wird.

30

Die mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutene können durch Umsetzung der reaktiven Polyisobutene mit einer SO_3 -Quelle hergestellt werden. Geeignete SO_3 -Quellen

sind ein Mischung aus Schwefeltrioxid und Luft, Schwefeltrioxid-Hydrate, Schwefeltrioxidaminkomplexe, Schwefeltrioxidetherkomplexe, Schwefeltrioxidphosphatkomplexe, Acetylsulfat, eine Mischung von Schwefeltrioxid und Essigsäure, Sulfaminsäure, Alkylsulfate oder Chlorsulfonsäuren. Die Reaktion kann entweder in Substanz oder in einem beliebigen inerten wasserfreien Lösungsmittel erfolgen. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von -30°C bis $+200^{\circ}\text{C}$ und sind von dem eingesetzten Sulfonierungsreagenz abhängig. Beispielsweise erfolgt eine Sulfonierung mit Acetylsulfat bei niedrigen Temperaturen und erhöhte Temperaturen sollten vermieden werden, da sonst eine Zersetzung des Produktes eintreten kann. Das Sulfonierungsreagenz wird im Allgemeinen in einem Molverhältnis zu Polyisobuten von 1:1 bis 2:1 eingesetzt. Bevorzugt wird Acetylsulfat oder eine Mischung von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid, wobei Acetylsulfat in situ gebildet wird, eingesetzt, wobei direkt das mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierte Polyisobuten gebildet wird. Andere der genannten Sulfonierungsreagenzien, z. B. die Mischung aus Schwefeltrioxid und Sauerstoff, können zunächst ein intermediäres Sulton bilden, das zur gewünschten Sulfonsäure hydrolysiert werden muss. Ein Verfahren zur Herstellung von mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutenen ist beispielsweise in WO 01/70830 offenbart.

x) Funktionalisierung mit Aminogruppen

Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten mit Stickoxiden umgesetzt werden, wobei nach anschließender Hydrierung Polyisobutene mit terminalen Aminogruppen erhalten werden.

Geeignete Stickoxide sind z. B. NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , Mischungen dieser Stickoxide untereinander und Mischungen dieser Stickoxide mit Sauerstoff. Besonders bevorzugt sind Mischungen von NO oder NO_2 mit Sauerstoff. Des Weiteren können die Stickoxide zusätzlich Inertgase, z. B. Stickstoff, enthalten. Die Umsetzung der Polyisobutene mit den Stickoxiden erfolgt im Allgemeinen bei einer Temperatur von -30 bis $+150^{\circ}\text{C}$ in einem inerten organischen Lösungsmittel. Die erhaltenen Produkte werden anschließend hydriert, bevorzugt durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff in Anwesenheit von Hydrierkatalysatoren. Die Hydrierung wird im Allgemeinen in einem Temperaturbereich von 20 bis

250°C durchgeführt, in Abhängigkeit von dem eingesetzten Reduktionssystem. Der Hydrierdruck beträgt in der katalytischen Hydrierung im Allgemeinen 1 bar bis 300 bar. Ein Verfahren zur Herstellung von mit Aminogruppen terminierten Polymerisaten ist z. B. in WO 97/03946 offenbart.

5

Fasern, Folien, Formkörper aufgebaut aus der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung

10

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen können beliebig weiterverarbeitet werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher Fasern, Folien und Formkörper, aufgebaut aus der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung.

15

Der Begriff "Fasern" betrifft gemäß der vorliegenden Anmeldung Fasern aller Längen und Durchmesser. Unter den Begriff "Fasern" fallen gemäß der vorliegenden Anmeldung ebenfalls "Filamente" und "Stapelfasern". Des Weiteren sind unter dem Begriff "Fasern" sowohl die einzelnen Fasern selbst, aus den Fasern gebildete Garne, Gewebe, Maschenwaren, geknüpfte Teppiche oder Vlies zu verstehen. Verfahren zur Herstellung von Fasern oder daraus gebildeten Garnen, Geweben, Maschenwaren, Teppichen oder Vlies aus den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen sind dem Fachmann bekannt.

20

Unter dem Begriff "Folien" sind gemäß der vorliegenden Anmeldung Folien beliebiger Dicke sowie deren Verarbeitungsprodukte zu verstehen. Geeignete Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung der Folien sind dem Fachmann bekannt.

25

Unter dem Begriff "Formkörper" sind beliebige aus den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen herstellbare Formkörper, Formteile, Halbzeuge, Platten und geblasene Formen zu verstehen, die mittels Extrusion, Spritzguss, Blasformen, Rotorformen und ggf. Kalandrieren hergestellt werden.

30

Herstellung der Polymerzusammensetzungen

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen, wobei man das hydrophobe Polymer, insbesondere das Polyolefin, oder die zur Herstellung des hydrophoben Polymers, insbesondere des Polyolefins, eingesetzten Ausgangsstoffe mit wenigstens einem mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobuten in Kontakt bringt.

Zur Herstellung des hydrophoben Polymers, insbesondere des Polyolefins, geeignete Ausgangsstoffe (Monomere) wurden bereits vorstehend genannt. Verfahren zur Herstellung von hydrophoben Polymeren, insbesondere von Polyolefinen, sind dem Fachmann bekannt.

Die Herstellung der Polymerzusammensetzungen bzw. der aus den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen aufgebauten Fasern, Folien und Formkörper kann auf verschiedene Weise erfolgen:

- a) Herstellung der hydrophoben Polymere, insbesondere der Polyolefine, in Anwesenheit der erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene

Bei der Herstellung der hydrophoben Polymere, insbesondere der Polyolefine, in Anwesenheit der erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene werden die Polyisobutene im Allgemeinen nicht als Copolymer in das hydrophobe Polymer, insbesondere das Polyolefin, eingebaut, sondern liegen lediglich in feinverteilter Form in der Polymermatrix vor. Es ist jedoch auch denkbar, dass geeignet modifizierte Polyisobutene als Copolymer fest in das hydrophobe Polymer, bevorzugt in das Polyolefin eingebaut werden. In jedem Fall werden die modifizierten Polyisobutene dabei nicht lediglich auf die Oberfläche des Polyolefins aufgebracht, sondern sind fest in der gesamten Polymermasse verankert. Somit können zur weiteren Modifikation eingesetzte Substanzen, z. B. Farbstoffe nicht nur mit der Oberfläche der Polyisobutene verknüpft werden, sondern auch mit der gesamten Polymermasse. So sind z. B. eingefärbte Polymerzusammensetzungen erhältlich, die zu den genannten Fasern, Folien und Formkörpern weiterverarbeitet werden können. Dabei

sind die Farbstoffe fest in den Polymerzusammensetzungen verankert, so dass ein Auswaschen der Farbstoffe weitgehend vermieden wird. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt.

- 5 b) Zugabe der modifizierten Polyisobutene bei der Verarbeitung der eingesetzten hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine

Es ist ebenfalls möglich, die erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene bei der Verarbeitung der hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine, zu Fasern, Folien und Formkörpern zuzugeben, z.B. bei der Extrusion, dem Spritzguss, dem Blas- oder Rotorformen der hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine. Bei dieser Verfahrensva-
10 riante sind die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen Mischungen zwischen den eingesetzten hydrophoben Polymeren, insbesondere Polyolefinen, und den modifizierten Polyisobutenen. Auch in diesem Falle wird nicht lediglich eine Modifizierung der Oberfläche der hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine, erreicht, sondern eine Verteilung des modifizierten Polyisobutens innerhalb der hydrophoben Polyme-
15 re, insbesondere Polyolefine. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper, Folien und Fasern, wobei das modifizierte Polyisobuten während der Verarbeitung zu Formkörpern, Folien und Fasern mit dem hydrophoben Polymer, insbesondere Polyolefin in Kontakt gebracht wird.

- 20 c) Aufbringen der modifizierten Polyisobutene

25

Schließlich ist es möglich, zunächst Fasern, Folien und Formkörper aus hydrophoben Polymeren, insbesondere Polyolefinen, nach dem Fachmann bekannten Verfahren herzustellen und daran anschließend die erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene nach dem Fachmann bekannten Verfahren aufzubringen. In diesem Falle wird lediglich die
30 Oberfläche der Fasern, Folien und Formkörper mit Hilfe der modifizierten Polyisobutene modifiziert. Somit wird beispielsweise bei einer Einfärbung der so modifizierten hydro-

phoben Polymere, insbesondere Polyolefine, lediglich die Oberfläche der Fasern, Folien und Formkörper eingefärbt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern, Folien und Formkörper, wobei das modifizierte Polyisobuten auf die aus Polyolefin aufgebauten Fasern, Folien und Formkörper aufgebracht wird.

Während die modifizierten Polyisobutene bei den Verfahrensvarianten a) und b) im Allgemeinen in Substanz, d. h. ohne Zugabe von Lösungsmittel, mit den hydrophoben Polymeren, insbesondere Polyolefinen, in Kontakt gebracht werden, erfolgt die Aufbringung der erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene bei der Verfahrensvariante c) bevorzugt aus einer Lösung, Emulsion oder Dispersion der erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene in Lösungsmitteln, bevorzugt aus wässrigen Systemen, durch Aufbringen in flüssiger Form, durch Versprühen, als Spray, Aerosol oder in der Dampfphase.

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen enthalten im Allgemeinen 85 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 90 bis 99,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 95 bis 99,5 Gew.-% des hydrophoben Polymers, insbesondere Polyolefins, und im Allgemeinen 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% des erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutenderivates. Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen gegebenenfalls weitere Komponenten wie andere, mit hydrophoben Polymeren, insbesondere Polyolefinen mischbare Polymere, die beispielsweise zur Verbesserung der technologischen Eigenschaften zugesetzt werden, und Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren wie UV-Absorber, Antioxidantien und Radikalfänger (beispielsweise HALS-Amine), Antistatika, Flammenschutzmittel, Nukleierungsmittel, Füllstoffe, sofern sie nicht mit den erfindungsgemäßen Substanzen unerwünschte Verbindungen eingehen, enthalten. Details sind dem Fachmann bekannt oder können beispielsweise in „Ullmanns Encyclopedia (of Technical Chemistry), 6th Edition, 2000 Electronic Release“ im Kapitel „Polyolefine“ und den dort angegebenen Referenzen nachgelesen werden.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen werden die Nachteile der unmodifizierten hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine, behoben. Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen bzw. Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen sind aus wässrigen Bädern färbbar, direkt lackier- oder bedruckbar und mit anderen Materialien verklebbar. Somit sind die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen hervorragend für technische und Automobil-Textilien und Bekleidungsfasern, speziell im Sport- und Outdoor-Bekleidungssektor sowie als färb- und bedruckbare Fasern zur Herstellung textiler Flächengebilde, wie Teppichen oder Vliesen, und für Formteile und Halbzeuge für den Automobil-, Bau- und Haushaltsbereich, als Gehäuse verschiedenster Geräte, für Verpackungen, technische Anwendungen geeignet.

Einfärben der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zum Einfärben der erfindungsgemäßen Polymerszusammensetzung oder der erfindungsgemäßen Fasern, Folien und Formkörper, wobei eine Flotte enthaltend mindestens einen Farbstoff mit der Polymerzusammensetzung oder den Fasern, Folien und Formkörpern in Kontakt gebracht wird.

Die Zusammensetzung der Flotte ist dabei abhängig von dem verwendeten Färbeverfahren sowie von dem eingesetzten Farbstoff. Die Auswahl geeigneter Farbstoffe richtet sich nach den Anforderungen in Bezug auf beispielsweise Gebrauchsechtheiten, Farbtiefe und Brillanz der Färbung, wodurch die Wahl der Funktionalisierung des erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutens bestimmt wird. So wird dann eine gute Haftung des Farbstoffs in der Polymerzusammensetzung bzw. den Fasern, Folien und Formkörpern aufgebaut aus der Polymerzusammensetzung erzielt, wenn die funktionellen Gruppen der eingesetzten Farbstoffe zu den terminalen, polaren Gruppen der eingesetzten Polyisobutene komplementär sind.

Als "komplementäre Gruppe" wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein Paar von funktionellen Gruppen verstanden, die unter Ausbildung einer kovalenten Bindung, Salz-

bildung durch elektrostatische Wechselwirkung, Wasserstoffbrücken-Bindung oder van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander reagieren können.

Als Farbstoffe sind grundsätzlich alle bekannten Farbstoffe ausgewählt aus kationischen Farbstoffen, anionischen Farbstoffen, Beizenfarbstoffen, Direkt- bzw. substantiven Farbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen Farbstoffen geeignet. Dabei ist der Einsatz der verschiedenen Farbstoffe unter anderem abhängig von dem zur Modifizierung der Polyolefine eingesetzten modifizierten Polyisobuten.

Im Folgenden sind die nach einer Funktionalisierung gemäß einer der Schritte i) bis x) erhaltenen modifizierten Polyisobutene aufgeführt sowie die zur Anfärbung der diese modifizierten Polyisobutene enthaltenden Polymerzusammensetzungen geeigneten Farbstoffe:

i) Alkylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen

Bei der Alkylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen, insbesondere von Phenolen, werden Polyisobutenylphenole erhalten. Dabei handelt es sich um modifizierte Polyisobutene, die mit Dispersions-, Direkt-, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen und substantiven sowie im Falle einer Substitution mit anionischen bzw. kationischen funktionellen Gruppen auch mit kationischen bzw. anionischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten können.

Bei einer weiteren Funktionalisierung der in Schritt i) erhaltenen Polyisobutenylphenole durch eine Umsetzung im Sinne einer Mannichreaktion mit wenigstens einem Aldehyd und wenigstens einem Amin entsteht eine mit Polyisobuten alkylierte und zusätzlich Amino alkylierte Verbindung. Aufgrund der ggf. durch Quaternisierung der Aminogruppe erzielten permanenten oder bei sauren Färbebedingungen temporären positiven Ladung der Aminogruppe können diese modifizierten Polyisobutene mit anionischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

ii) Epoxidierung

Durch Epoxidierung der Polyisobutene wird ein epoxidiertes Polyisobuten erhalten. Dieses kann mit Beizenfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen und substantiven Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

Durch weitere Funktionalisierung der in Schritt ii) erhaltenen epoxidierten Polyisobutene durch Umsetzung mit Ammoniak können Polyisobutylaminoalkohole erhalten werden. Diese können unter geeigneten Bedingungen bevorzugt mit anionischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

iii) En-Reaktion

Durch En-Reaktion werden insbesondere mit Bernsteinsäureanhydridgruppen modifizierte Polyisobutene erhalten. Die Anhydridgruppen der erfindungsgemäßen Substanzen können vor der Verarbeitung zu Dicarbonsäure-Resten hydrolysiert werden oder reagieren während der erfindungsgemäßen Verarbeitung zumindestens teilweise zu solchen ab. Die Anhydrid- bzw. Dicarbonsäuregruppen können bevorzugt mit kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

Die mit Bernsteinsäureanhydridgruppen modifizierten Polyisobutene können ein zweites Mal mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt werden, wobei ein Produkt mit zwei Bernsteinsäureanhydridgruppen am Kettenende entsteht (sogenanntes PIBBSA). Dieses kann wiederum bevorzugt mit kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

iv) Hydroformylierung

Durch Hydroformylierung sind Polyisobutene, die Alkoholgruppen aufweisen, zugänglich. Diese können mit Beizenfarbstoffen, Direkt- bzw. substantiven Farbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen und in Wechselwirkung treten.

Durch weitere Funktionalisierung der durch die Umsetzung gemäß iv) erhaltenen modifizierten Polyisobutene sind verschiedene funktionalisierte Polyisobutene zugänglich:

5 A) Oxocarbonsäuren

Durch Oxidation der hydroformylierten Polyisobutene sind mit Carboxylgruppen funktionalisierte Polyisobuten zugänglich. Diese können bevorzugt mit kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

10

B) Oxoalkohole

Durch Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators können die hydroformylierten Polyisobutene in mit Alkoholgruppen funktionalisierte Polyisobutene umgewandelt werden, soweit diese nicht schon direkt bei der Hydroformylierung erhalten werden. Diese können mit Beizenfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen und substantiven Farbstoffen in Wechselwirkung treten. Des weiteren können die mit Alkoholgruppen funktionalisierten Polyisobutene zusätzlich mit Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid, alkoxyliert werden. Die erhaltenen modifizierten Polyisobutene können mit Beizenfarbstoffen, Direkt- bzw. substantiven Farbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen und kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

25

C) Aminsynthese

Die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Isobutene können durch Umsetzung mit Wasserstoff und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart einer Aminierungskatalysators zu mit Amingruppen funktionalisierten Polyisobutenen umgewandelt werden. Diese Polyisobutene können bevorzugt mit anionischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

30

V) Addition von Schwefelwasserstoff oder Thiolen

Durch Umsetzung von Polyisobuten mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol können mit Thiogruppen funktionalisierte Polyisobutene erhalten werden. Diese können mit Beizenfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen, substantiven und kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

10 vi) Silylierung

Bei Funktionalisierung der Polyisobutene mit Silanen werden mit Silylgruppen funktionalisierte Polyisobutene erhalten. Diese können mit Beizenfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen, substantiven und kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

vii) Addition von Halogenwasserstoff oder Halogen

20 Durch Funktionalisierung von Polyisobuten mit halogenem Wasserstoff oder einem Halogen sind mit Halogengruppen funktionalisierte Polyisobutene zugänglich. Diese können mit Dispersions-, Direkt-, Schwefel-Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

viii) Hydroborierung

25 Durch Hydroborierung der Polyisobutene sind Alkohole zugänglich. Diese können mit Beizenfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen und substantiven Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

ix) Umsetzung mit einer SO_3 -Quelle

Durch Umsetzung mit SO_3 -Gruppen übertragenen Verbindungen können Polyisobutene mit terminalen Sulfonsäuregruppen erhalten werden. Diese können bevorzugt mit kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

x) Umsetzung mit Stickoxiden und anschließende Hydrierung

Durch Umsetzung mit Stickoxiden und anschließende Hydrierung der Polyisobutene sind Polyisobutene mit terminalen Aminogruppen zugänglich. Diese können bevorzugt mit anionischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

Die vorstehende Auflistung stellt nur einen kleinen Ausschnitt aus den vielfältigen Möglichkeiten dar, die sich zum Färben der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen ergeben. Aufgrund der vielfältigen Funktionalisierungsmöglichkeiten der erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene sind Polyolefinzusammensetzungen erhältlich, die mit zahlreichen verschiedenen Farbstoffen in Wechselwirkung treten können, d. h. angefärbt werden können. Somit ist es möglich, eine für jede beliebige Anwendung optimale Kombination aus Polymerzusammensetzung enthaltend ein modifiziertes Polyisobuten und Farbstoff zusammenzustellen. Damit sind die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen sehr breit anwendbar.

Zur Erzielung hoher Gebrauchsechtheiten wird der Fachmann die Anfärbung mit ionischen Farbstoffen bevorzugen. Wenn die Verwendung der Polyolefin-Fasern in Mischung mit anderen Fasertypen, wie Naturfasern (beispielsweise Baumwolle oder Wolle) oder Synthesefasern (wie Polyester oder Polyamid) erforderlich ist, wird der Fachmann ggf. eine gleichzeitige Anfärbung mit demselben Farbstofftyp bevorzugen, z.B. die Färbung einer Baumwoll/Polypropylen-Mischung mit Direktfarbstoffen.

Geeignete Flotten zum Einfärben der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen oder der erfindungsgemäßen Fasern, Folien und Formkörper sowie geeignete Färbeverfahren und für die verschiedenen Färbeverfahren geeignete Farbstoffe sind dem Fachmann

bekannt. Die Färbungen können in unterschiedlichen Aufmachungsformen (als Garn, Kabel, Gewebe, Maschenware oder Vlies) diskontinuierlich in üblichen Färbeapparaten wie Haspelkufen, Garnfärbeapparaten, Stückbaumfärbeapparaten und Jets erfolgen oder kontinuierlich durch Klotz-, Pflatsch-, Sprüh- oder Schaumaufragsverfahren mit geeigneten
5 Trocken- und Fixiereinrichtungen erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind eingefärbte Polymerzusammensetzungen enthaltend:

- 10 a) wenigstens ein hydrophobes Polymer, insbesondere ein Polyolefin,
- b) wenigstens ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobuten, das durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50000 erhältlich ist, und
- 15 c) wenigstens einen Farbstoff.

Geeignete Polyolefine, Polyisobutene und Farbstoffe sind bereits vorstehend genannt.

- 20 Besonders bevorzugt sind Kombinationen von mit anionisch und kationisch modifizierten Polyisobutenen und den entgegengesetzt geladenen Farbstoffen.

Diese Polymerzusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie die hervorragenden Eigenschaften der Polyolefine mit einer guten Anfärbbarkeit, die aufgrund der eingesetzten
25 modifizierten Polyisobutene erreicht wird, kombinieren. Die Polymerzusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, dass der Farbstoff gut in der Polymerzusammensetzung fixiert ist und schwer auswaschbar ist. Des Weiteren können die Polymerzusammensetzungen mit den für die jeweils geeigneten Farbstoffen bekannten Verfahren und Hilfsmitteln zur Einfärbung von Polymerzusammensetzungen eingefärbt werden.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus der erfindungsgemäßen eingefärbten Polymerzusammensetzung.

Die erfindungsgemäßen eingefärbten Polymerzusammensetzungen bzw. erfindungsgemäßen eingefärbten Fasern, Folien und Formkörper können auf verschiedene Weise erhalten werden. Das ist unter anderem davon abhängig, wann das modifizierte Polyisobuten dem hydrophoben Polymer, insbesondere Polyolefin, zugegeben wird. Wie bereits obenstehend
5 erläutert, ist dies direkt bei der Herstellung des hydrophoben Polymers, insbesondere Polyolefins, bei seiner Weiterverarbeitung oder im Anschluss an seine Verarbeitung möglich. Der Farbstoff wird bevorzugt im Anschluss an die Verarbeitung der Polymerzusammensetzungen eingebracht oder auf die erhaltenen Fasern, Folien und Formkörper aufgebracht. Es
10 ist jedoch auch möglich, die Polymerzusammensetzung selbst direkt anzufärben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung wenigstens eines mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobutens, das durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von
15 150 bis 50000 erhältlich ist, zur Hydrophilierung von hydrophoben Polymeren, insbesondere Polyolefinen.

Bevorzugt eingesetzte modifizierte Polyisobutene sowie bevorzugt eingesetzte hydrophobe Polymere, insbesondere Polyolefine, sind dem Fachmann bekannt. Der Ausdruck "Hydrophilierung" ist dem Fachmann ebenfalls bekannt.
20

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

Extrusionsversuche

Polypropylen: Metocene® X50248 (Fa. Basell). Metocene® X50248 ist ein Homopolypropylen (Metallocen-Katalyse). Es ist speziell geeignet für Vliesstoffe, Stapelfasern und Filamente.
30

Produktdaten des Homo-Polypropylens ohne Zusätze:

Eigenschaften	Methode	Einheit	Werte
Melt Flow Rate	ISO 1133	g/10 min	18
Zugkraft	ISO 527-2	MPa	32
Dehnung	ISO 527-2	%	9
Dehnung bei Bruch	ISO 527-2	%	> 50
Schmelzpunkt (DSC)	ISO 3146	°C	146
Wärmeformbeständigkeit	ISO 75-2	°C	88
Dichte	ISO 1183	G/cm ³	0,91

Es wurden jeweils 5 Gew.-% der unten angegebenen, mit terminalen, polaren Gruppen
 5 modifizierten Polyisobutene zu dem Polypropylen-Granulat gegeben.

Die Versuche wurden im Doppelschneckenextruder bei 180 °C Gehäusetemperatur und
 200 U/min durchgeführt. Die Düsenleistungen betragen 1x4 mm.

10 Der Durchsatz beträgt 5 kg/h, das mit polaren Gruppen modifizierte Polyisobuten (Additiv)
 wird mit einem Durchsatz von 250 g/h zugegeben. Die Dosierpumpe läuft mit 100-200 g/h.

Verspinnen:

15 Die Verstreckung beträgt 1:3 und der Titer 17 dtex. Das Verspinnen erfolgt bei einer Tem-
 peratur von 200 °C/230 °C.

Herstellung textiler Flächengebilde:

20 Alle extrudierten, mit den erfindungsgemäßen Substanzen additvierten Polymerfasern
 wurden zu Geweben oder Strickstücken verarbeitet, die nach den unten angegebenen Me-

thoden gefärbt wurden. Die Verwendung textiler Flächengebilde gewährleistet die Beurteilung der Egalität von Textilveredlungsprozessen und z.B. des Griffs.

Probe-Platten:

5

Von jedem Granulat, das nach der Extrusion erhalten wurde, wurden Platten gepresst (ca. 160 x 160 x 2 mm; Gewicht ca. 46 g; Presszeit 4 min bei 220 °C, jeweils 1 min. bei 50, 100, 150 und 200 bar).

10

Von den erhaltenen Platten wurden Färbeversuche gemacht:

Färbungen:

15

Die Färbungen wurden durchgeführt, indem man die aus mit den erfindungsgemäßen Substanzen additiviertem Polypropylen hergestellten Strickstücke unter Zusatz der angegebenen Farbstoffe in entsalztem Wasser bei den angegebenen pH-Werten in einem AHIBA-Färbeapparat von anfänglich 110 °C innerhalb 20 Minuten bis 130 °C erhitzte und 2 Stunden bei 130 °C beließ. Das Verhältnis von Polypropylen-haltiger Maschenware (trocken) in Kilogramm zum Volumen des Behandlungsbads in Liter, das so genannte Flottenverhältnis, betrug 1:50. Nach der Färbung wurde auf ca. 80 °C abgekühlt, die Färbungen wurden

20

entnommen, kalt gespült und bei 100 °C getrocknet.

Beurteilt wurde die erzielte Farbtiefe. Ein jeweils mitbehandeltes Vergleichsstrickstück aus nicht-additiviertem Polypropylen zeigte überhaupt keine Anfärbung.

25

Kationischer Farbstoff:

1,1% Basacryl Rot X-BL 300%

Erfindungsgemäß eingesetztes Polyisobuten:

30

a) Aus Polyisobuten der Molmasse 550 durch En-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid erhaltenes Polyisobuten-Bernsteinsäureanhydrid, das mit Wasser zur Dicarbonsäure hydrolysiert wurde;

- b) Aus Polyisobuten der Molmasse 550 bzw. 1000 durch Sulfonierung hergestellte Polyisobuten-Sulfonsäure (hergestellt in Analogie zu WO 01 / 70830 A2);
- c) Aus Polyisobuten der Molmasse 550 durch En-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid erhaltenes Polyisobuten-Bernsteinsäureanhydrid, das mit Polyglycolether der Molmasse 300 zum entsprechenden Halbester umgesetzt wurde.

Flottenverhältnis = 1:50 (Anmerkung: Die hier angegebenen, langen Flottenverhältnisse wurden wegen der kleinen Substratmengen angewendet und hängen nicht mit den erfindungsgemäß verwendeten Substanzen zusammen. Im technischen, d.h. Produktionsmaßstab kann bei den heute üblichen, sehr kurzen Flottenverhältnisse gearbeitet werden.)

pH 6, eingestellt mit Pufferlösung

Anionischer Farbstoff:

2,5% Telonrot FRL 200%

Erfindungsgemäß eingesetztes Polyisobuten:

- d) Aus Polyisobuten der Molmasse 1000 durch Alkylierung mit Phenol und anschließende Mannich-Reaktion mit Formaldehyd und Tetraethylenpentamin erhaltenes Polyisobuten-Mannich-TEPA (hergestellt nach oder in Analogie zu WO 01/25 293 und WO 01/25 294);
- e) Aus Polyisobuten der Molmasse 1000 durch En-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid erhaltenes Polyisobuten-Bernsteinsäureanhydrid, das mit Tetraethylenpentamin zum entsprechenden Succinimid umgesetzt wurde.

Flottenverhältnis = 1:50

pH 4,5, eingestellt mit Pufferlösung

Die erhaltenen Färbungen fielen auch ohne Zusatz eines Egalisierungsmittels egal und farbtief aus. Im Falle der PIBSA-PEG-Halbester fielen die Färbungen deutlich heller aus. Der Griff

der Strickstücke war nicht verhärtet. Zur Bestimmung der Waschechtheit der erhaltenen Färbungen erfolgte eine Schnellwäsche mit 2g/l FEWA (Feinwaschmittel), Flottenverhältnis 1:200, 5 Minuten bei 60 °C. Beurteilt wurde, ob sich die PP-Färbung während der Wäsche aufhellte, d.h. ob Farbstoff ausblutete, und ob Begleitgewebe angeschmutzt wurde.

5

Mit allen erfindungsgemäßen Substanzen werden befriedigende Waschechtheiten erhalten.

Herstellung der gemäß a) bis e) eingesetzten modifizierten Polyisobuten-Derivate

10 Zu a)

Darstellung von PIB-Bernsteinsäureanhydrid in Analogie zu DE-A 4 319 672, EP-A 0 156 310 oder H. Mach und P. Rath in „Lubrication Science II (1999), S. 175-185.

Hydrolyse von PIBSA 550:

15 In einem 1 l Dreihalskolben werden 50 ml Wasser und 50 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur vorgelegt. Dazu tropft man eine Lösung von 275 g PIBSA (85 % α -Olefinanteile, $M_n = 550$; $DP = 1,65$; bezogen auf das Polyisobuten) in 150 ml Tetrahydrofuran zu. Anschließend wird noch 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig abgezogen. Um das restliche Wasser zu entfernen wird es als Aceotrop mit Toluol ausgeschleppt.

20 Anschließend wird über Na_2SO_4 getrocknet.

IR-Spektrum: OH-Schwingung bei 3454 cm^{-1} , C=O Valenzschwingung des Bernsteinsäuregerüsts bei 1710 cm^{-1} , C=C Valenzschwingung 1636 cm^{-1} . Daneben finden sich Schwingungen des PIB-Gerüsts: 2951, 2896, 1473, 1389, 1365 und 1236 cm^{-1} .

25 Zu b)

Darstellung in Analogie zu WO 01 / 70830 A2

Zu c)

Umsetzung von Polyisobuten 550 mit Polyglycolether 300 zum entsprechenden Halbesther.

30

In einem 2 l Dreihalskolben werden 347 g PIBSA (85 % α -Olefinanteile, $M_n = 550$; $DP = 1,65$; bezogen auf das Polyisobuten) vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Dazu tropft man 300 g Polyethylenglykol (Pluriol® E 300, $M_n = 300$), das auf 80 °C auf-

geheizt wurde. Der Ansatz wird nach beendeter Zugabe noch 3 h bei 90 °C und danach abgekühlt.

IR-Spektrum: OH-Schwingung bei 3298 cm^{-1} , C=O Valenzschwingung des Bernsteinsäurehalbestergestübes bei 1734 cm^{-1} , C=C Valenzschwingung 1639 cm^{-1} , C-O-C Etherschwingung bei 1110 cm^{-1} . Daneben finden sich Schwingungen des PIB-Gestübes: 2953, 2893, 1471, 1389, 1366 und 1233 cm^{-1} .

Analog wurden Umsetzungen mit variablen PIBSA-Resten (PIBanteil $M_n = 200$, 550, 1000, 2300 u.s.w.) und Polyethylenglykolresten ($M_n = 300$, 600, 1500, 4000, 6000, 9000, 12000 u.s.w.) bei Beachtung der Einwaagen realisiert.

10 Zu d)

Darstellung in Analogie zu WO 01/25 293 und WO 01/25 294

Zu f)

PIBSA 1000 mit Tetraethylpentamin (PIBSA-Imid)

In einem 2 l Vierhalskolben werden 582 g PIBSA (85 % α -Olefinanteile, $M_n = 1000$; DP = 1,70; bezogen auf das Polyisobuten) und 63,8 g Ethylhexanol unter Inertgasatmosphäre (N_2 -Schutz) vorgelegt. Es wird auf 140 °C aufgeheizt, bevor 99,4 g Tetraethylpentamin zugetropft werden. Nach erfolgter Zugabe wird auf 160 °C geheizt und 3 h die Temperatur gehalten. Während der Reaktion destillieren teilweise flüchtige Bestandteile über. Zur Vollständigkeit wird gegen Ende der Reaktion der Druck für 30 min auf 500 mbar gesenkt. Danach kühlt man auf Raumtemperatur ab.

IR-Spektrum: NH-Schwingung bei 3295, 1652 cm^{-1} , C=O Valenzschwingung des Bernsteinsäureimidgestübes bei 1769, 1698 cm^{-1} . Daneben finden sich Schwingungen des PIB-Gestübes: 2953, 1465, 1396, 1365 und 1238 cm^{-1} .

BASF Aktiengesellschaft

11. Oktober 2002
B02/0625 IB/KO/bmü**Patentansprüche**

5

1. Polymerzusammensetzung enthaltend

10

- a) wenigstens ein hydrophobes Polymer, und
- b) wenigstens ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobuten, das durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50000 erhältlich ist.

15

2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyolefin, insbesondere ein Homo- oder Copolymer des Polypropylens oder Polyethylens eingesetzt werden.

20

3. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das reaktive Polyisobuten einen Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mindestens 50 mol% aufweist.

25

4. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionalisierung des Polyisobutens ein- oder mehrstufig erfolgt und ausgewählt ist aus:

30

- i) Umsetzung mit aromatischen Hydroxyverbindungen in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt von mit Polyisobuten alkylierten aromatischen Hydroxyverbindungen;
- ii) Umsetzung des Polyisobutens mit einer Peroxi-Verbindung unter Erhalt eines epoxidierten Polyisobutens;
- iii) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Alken, das eine elektrophil substituierte Doppelbindung aufweist (Enophil), in einer En-Reaktion;

iv) Umsetzung des Polyisobutens mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines hydroformylierten Polyisobutens;

5

v) Umsetzung des Polyisobutens mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol unter Erhalt eines mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens;

10

vi) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Halogen oder einem Halogenwasserstoff unter Erhalt eines mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens;

vii) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Boran und anschließender oxidativer Spaltung unter Erhalt eines hydroxylierten Polyisobutens;

15

viii) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens;

20

ix) Umsetzung des Polyisobutens mit einer SO_3 -Quelle, bevorzugt Acetylsulfat unter Erhalt von Polyisobutenen mit terminalen Sulfonsäuregruppen;

x) Umsetzung des Polyisobutens mit Stickoxiden und anschließende Hydrierung unter Erhalt von Polyisobutenen mit terminalen Aminogruppen.

25

5. Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus einer Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

30

6. Verfahren zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das hydrophobe Polymer (Komponente A) oder die zur Herstellung des hydrophoben Polymers eingesetzten Monome-

re mit wenigstens einem mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobuten (Komponente B) in Kontakt bringt.

- 5 7. Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisobuten als Comonomer bei der Herstellung des hydrophoben Polymers eingesetzt wird.
- 10 8. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, Folien und Fasern nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobuten während der Verarbeitung zu Formkörpern, Folien und Fasern mit dem hydrophoben Polymer in Kontakt gebracht wird.
- 15 9. Verfahren zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobuten auf die aus hydrophobem Polymer aufgebauten Fasern, Folien und Formkörper aufgebracht wird.
- 20 10. Verfahren zum Einfärben einer Polymerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder von Fasern, Folien und Formkörper gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine Flotte enthaltend mindestens einen Farbstoff mit der Polymerzusammensetzung oder den Fasern, Folien und Formkörper in Kontakt gebracht wird.
- 25 11. Eingefärbte Polymerzusammensetzung enthaltend
 - a) wenigstens ein hydrophobes Polymer, als Komponente A,
 - b) wenigstens ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobuten, das durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50000 erhältlich ist, als
30 Komponente B, und
 - c) wenigstens einen Farbstoff.

12. Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus einer eingefärbten Polymerzusammensetzung nach Anspruch 11.
13. Verwendung von wenigstens einem mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobuten, das durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50000 erhältlich ist, zur Hydrophilierung von hydrophoben Polymeren.

BASF Aktiengesellschaft

11. Oktober 2002
B02/0625 IB/KO/bmü**Zusammenfassung**

5

Die Erfindung betrifft Polymerzusammensetzungen enthaltend wenigstens ein hydrophobes Polymer und wenigstens ein modifiziertes Polyisobuten; Fasern, Folien, Formkörper sowie deren Weiterverarbeitungsprodukte aufgebaut aus dieser Polymerzusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung, ein Ver-

10

fahren zur Herstellung der Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung; eingefärbte Polymerzusammensetzungen enthaltend wenigstens ein hydrophobes Polymer, wenigstens ein modifiziertes Polyisobuten und wenigstens einen Farbstoff; sowie Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus der erfindungsgemäßen eingefärbten Polymerzusammensetzung und die Verwendung von modifi-

15

zierten Polyisobutenen zur Behandlung von hydrophoben Polymeren.